

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 4 日
Date of Application:

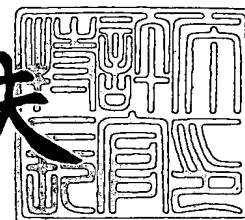
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 9 4 4 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 7 9 4 4 2]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 5 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04660

【提出日】 平成15年 6月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/13
G02F 1/15

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性パターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項 2】 前記グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程後に、50～500℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することを特徴とする請求項 1 に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 3】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、輻射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項 4】 前記グラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる工程後に、50～500℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することを特徴とする請求項 3 に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 5】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性

が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は幅射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域からなるパターンを形成する工程と、

該親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項 6】 前記親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程後に、50～500℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することを特徴とする請求項 5 に記載の導電性パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性パターン形成方法に関し、特に、微細な導電性パターンを容易に形成することができ、微細配線基板の形成に有用な導電性パターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、種々の導電性パターン材料が配線基板の形成などに使用されている。これらの代表的なものは、絶縁体上に真空蒸着などの公知の方法により形成された薄膜の導電性材料を設け、それをレジスト処理し、パターン露光により予め作成したレジストの一部を除去し、その後、エッチング処理を行い所望のパターンを形成するものであり、少なくとも 4 つの工程を必要とし、ウェットエッチング処理する場合には、その廃液の処理工程も必要となるため、複雑な工程を取らざるを得なかった。

【0003】

そこで、近年、導電性パターン形成方法として、基板上に金属超微粒子を含有する金属ペーストをインクジェットにて描画する方法が開発されている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかし、この手法では、インクジェットによる描画のため、数ミクロンオーダーの微細パターンが作製できず、また、数十ミクロンオーダーのパターンは作製可能であるが金属ペーストの粘度が低く、積層が難しいた

め、導通が不安定であるなど、導電性微細パターン作製上大きな問題点があった。また、描画した導電性層は、基板上に設置されているだけであるため、基板と導電性層との間の密着性に関しても問題があった。

【0004】

【特許文献1】

特開 2002-324966 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定している微細なパターンが得られ、応用範囲の広い、導電性パターンの形成方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、配線基板の如く、高い導電性と任意のパターン形成に適し、導電性素材と支持体との密着性に優れた導電性パターンの形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、グラフトポリマーを表面に有する支持体の特性に着眼し鋭意検討した結果、下記に示す手段により上記目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の導電性パターン形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程と、

を有することを特徴とする導電性パターン形成方法である。

また、前記グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程後に、50～50

0℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することが好ましい。

更に、上記重合開始層を形成する工程においては、架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。加えて、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0008】

本発明の導電性パターン形成方法の好適な態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる工程と、

を有することを特徴とする導電性パターン形成方法である。

また、前記グラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる工程後に、50～500℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することが好ましい。

更に、上記重合開始層を形成する工程においては、架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。加えて、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0009】

本発明の導電性パターン形成方法の他の好適な態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は放射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域からなるパターンを形成する工程と、

該親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程と、
を有することを特徴とする導電性パターン形成方法である。

また、前記親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程後に、50～500℃の範囲で加熱する加熱工程を更に有することが好ましい。

更に、上記重合開始層を形成する工程においては、架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。加えて、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0010】

本発明の導電性素材の高密着性発現のメカニズムは明確ではないが、以下のよう
に推測される。

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー
を架橋反応により固定化した重合開始層を形成することで、グラフト重合に用い
る重合可能な官能基を有する化合物を含有する溶液を接触させた際に、その溶液
中に重合開始層中の開始剤成分が溶出することを防止することができるため、支
持体表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられるものと考えら
れる。

この結果、所定の領域において、総ての高分子鎖の末端が重合開始層に直接化
学結合しているグラフト構造（グラフトポリマー）のみが生成することになる。
本発明においては、このようなグラフトポリマーに導電性素材を吸着させるため
、導電性素材が付着した後に磨耗などの機械的な操作が加えられた場合であって
も、導電性素材吸着パターンがグラフトポリマーごと支持体から剥離してしまう
ことがなく、導電性素材の密着性が向上した強固な導電性素材吸着パターンを得
ることができるものと考えられる。

ここで、得られた導電性素材吸着パターンにおいて、導電性素材の吸着密度が
十分高い場合には、そのまま優れた導電性を発現するが、導電性素材を吸着させ
る工程後に、前記加熱工程を実施することで、更なる導電性の向上を図ることが
できる。これは、加熱により導電性素材同士の融着がおこり、導電性素材間の密
着性が向上するとともに、導電性素材間の空隙が減少するためと推定される。

【0011】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の導電性パターン形成方法について詳細に説明する。

【0012】**〔1〕導電性パターン形成方法**

本発明の導電性パターン形成方法について説明する。

本発明の導電性パターン形成方法は、支持体上に、（a）側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程（以下、「重合開始層形成工程」と称する。）と、（b）該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と（以下、「パターン形成工程」と称する。）と、（c）該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程（以下、「導電性素材吸着工程」と称する。）と、を有することを特徴とする。

【0013】

上述のごとく、本発明の導電性パターン形成方法は、（a）重合開始層形成工程、（b）パターン形成工程、（c）微粒子吸着工程の少なくとも3工程を有するが、これら以外の他の工程を有していてもよい。

これらの各工程については、後述する本発明の好適な態様の説明において詳述する。

【0014】

本発明の導電性パターン形成方法の好適な態様は、下記（1）及び（2）に挙げる方法であるが、本発明はこれらの方法に限定されるものではない。

【0015】

（1）支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔（a）工程〕と、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程〔（b）工程〕と、該グラフトポリマー生

成領域に導電性素材を吸着させる工程〔(c) 工程〕と、を有する導電性パターン形成方法。(以下、「導電性パターン形成方法(1)」と称する。)

【0016】

(2) 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔(a) 工程〕と、該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域からなるパターンを形成する工程〔(b) 工程〕と、該親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる工程〔(c) 工程〕と、を有する導電性パターン形成方法。(以下、「導電性パターン形成方法(2)」と称する。)

【0017】

〔導電性パターン形成方法(1)〕

まず、前記導電性パターン形成方法(1)について説明する。

＜(a) 重合開始層形成工程＞

本工程においては、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する。

重合開始層を構成する、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー(以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。)としては、重合開始能を有する官能基(以下、適宜、重合開始基と称する。)を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0018】

〔重合開始能を有する官能基を有する共重合成分〕

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、側鎖に、以下に示す重合開始能を有する構造が官能基としてペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) 活性エステル化合物、(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記(a) ~ (k) の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

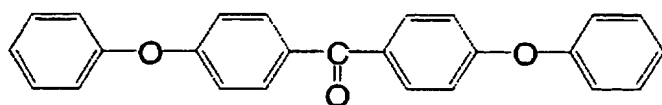
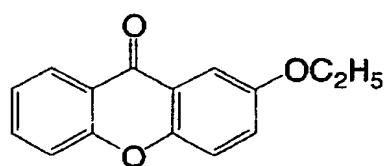
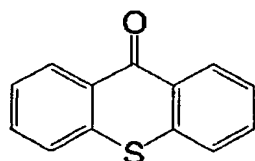
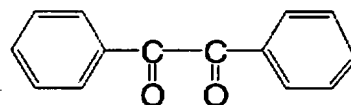
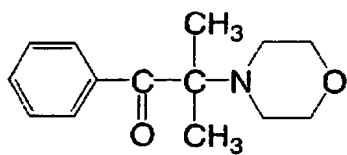
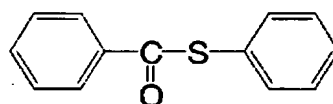
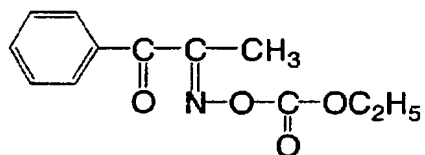
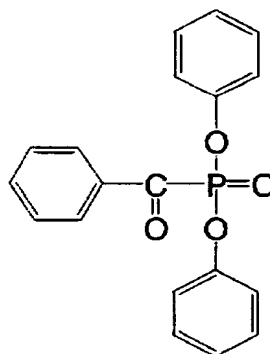
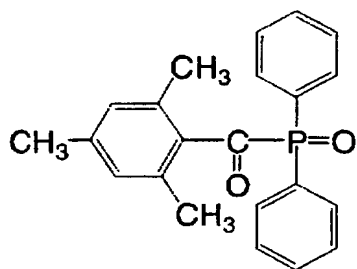
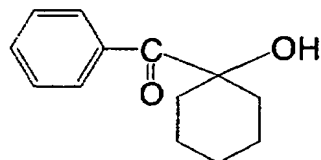
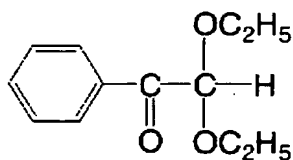
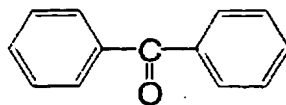
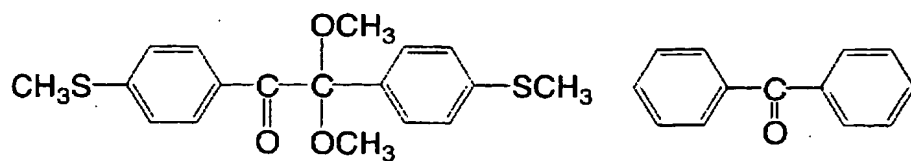
【0019】

(a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0020】

【化1】



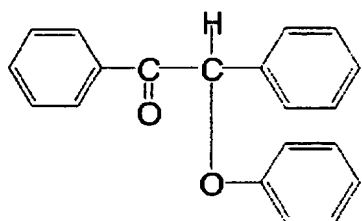
【0021】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 47-6416 記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭 47-3981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0022】

【化 2】

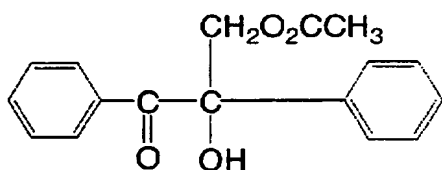


【0023】

特公昭 47-22326 記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0024】

【化 3】

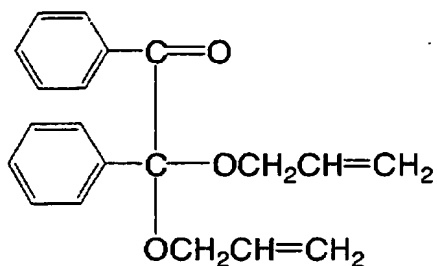


【0025】

特公昭 47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0026】

【化4】

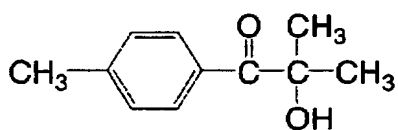


【0027】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0028】

【化5】

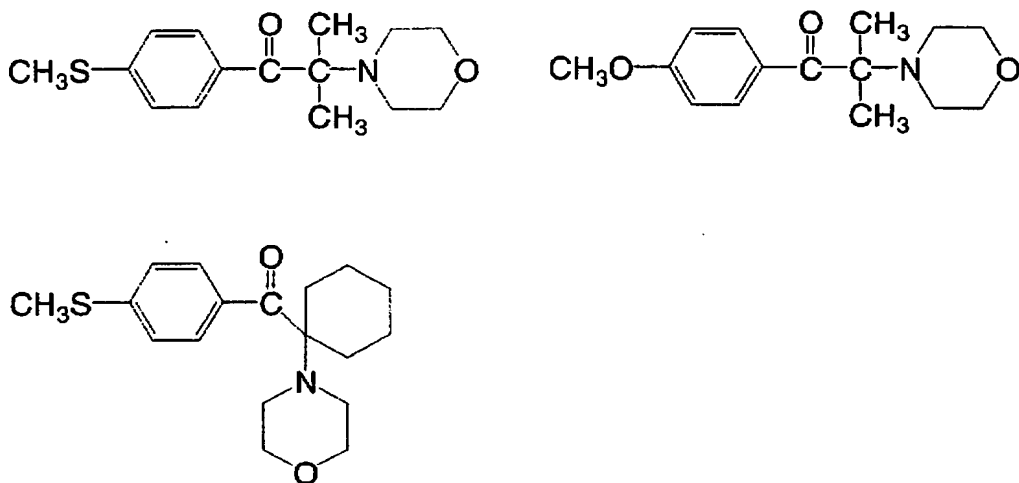


【0029】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0030】

【化6】

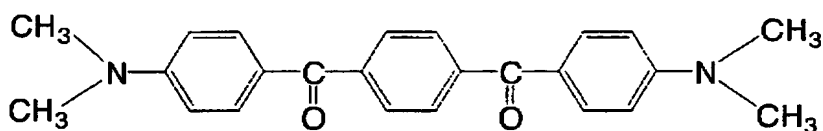


【0031】

特開平 2-211452 記載の p-ジメチルアミノベンゾイルベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0032】

【化7】

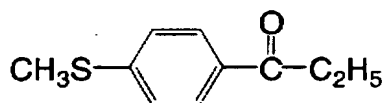


【0033】

特開昭 61-194062 記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0034】

【化8】

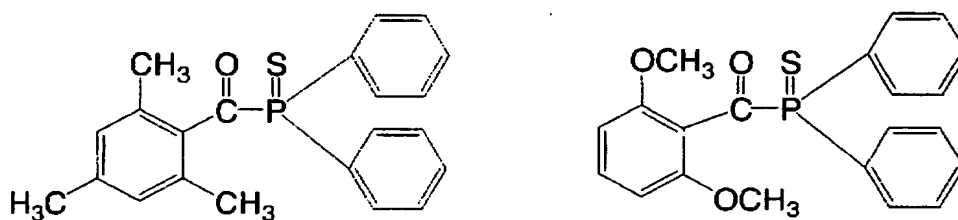


【0035】

特公平 2-9597 記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0036】

【化9】

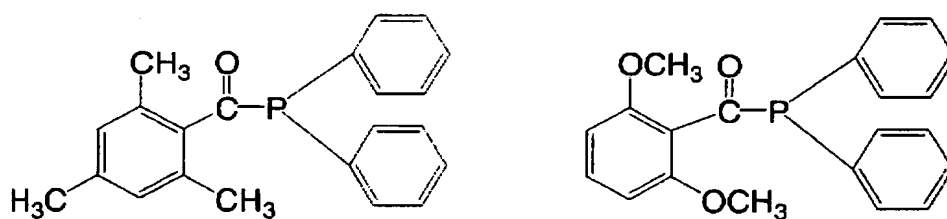


【0037】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0038】

【化10】



【0039】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることもできる。

【0040】

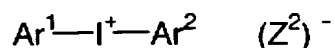
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(b)オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

【0041】

【化11】

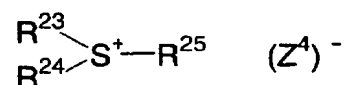
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0042】

一般式(1)中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0043】

一般式(2)中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(

Z³)-は (Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0044】

一般式 (3) 中、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z⁴)-は (Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0045】

本発明において、好適に用いることのできる (b) オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号 [0030] ~ [0033]、特開2001-305734号公報の段落番号 [0048] ~ [0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号 [0015] ~ [0046] に記載されたものなどを挙げることができる。

【0046】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (c) 有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス (ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2

, 5-ジ (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-キサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

【0047】

これらの中でも、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0048】

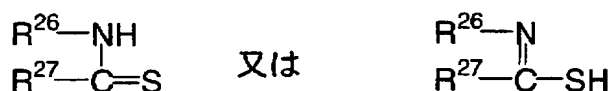
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0049】

【化12】

一般式 (4)



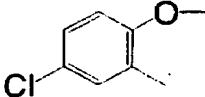
【0050】

(一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい 5 員ないし 7 員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数 1 ～ 4 個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数 6 ～ 10 個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{27} は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 4 個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0051】

【表 1】

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

【0052】

(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(e)ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0053】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(f)ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0054】

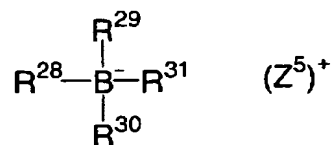
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(g)ボレート化合物の例としては、下記一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0055】

【化13】

一般式(5)



【0056】

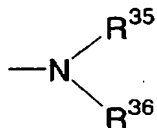
(一般式(5)中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 $(\text{Z}^5)^+$ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。)

【0057】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1～18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は、水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0058】

【化 14】



【0059】

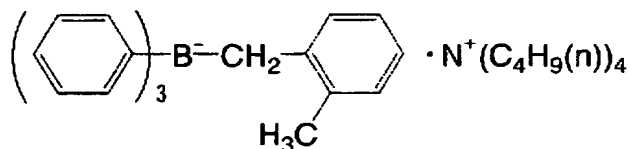
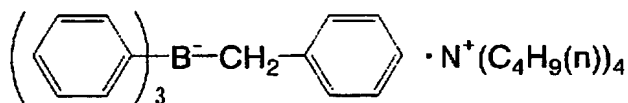
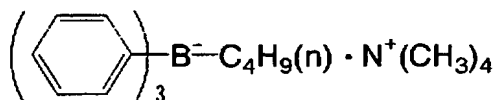
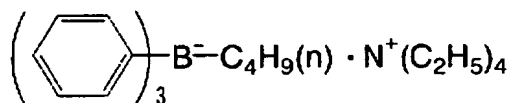
(式中、 R^{35} 、 R^{36} は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0060】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0061】

【化15】



【0062】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0063】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0064】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

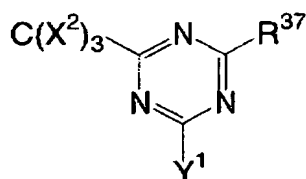
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式 (6) から (12) のものを挙げる
ことができる。

【0065】

【化16】

一般式 (6)



【0066】

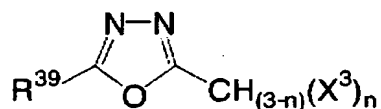
上記一般式 (6) で表される化合物。

(一般式 (6) 中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{38}$ 、 $-\text{NR}^{38}$ 、 $-\text{OR}^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 R^{37} は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0067】

【化17】

一般式 (7)



【0068】

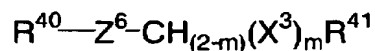
上記一般式 (7) で表される化合物。

(一般式 (7) 中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は 1 ~ 3 の整数である。)

【0069】

【化18】

一般式(8)



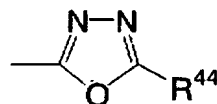
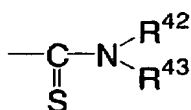
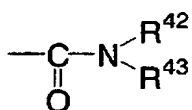
【0070】

上記一般式(8)で表される化合物。

(一般式(8)中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。)

【0071】

【化19】



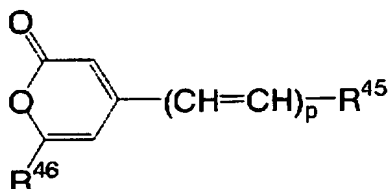
【0072】

(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じである。)

【0073】

【化20】

一般式(9)



【0074】

上記一般式(9)で表される化合物。

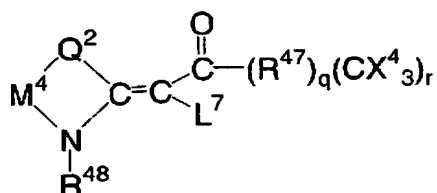
(一般式(9)中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であ

り、 R^{46} は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は1、2又は3である。)

【0075】

【化21】

一般式(10)



【0076】

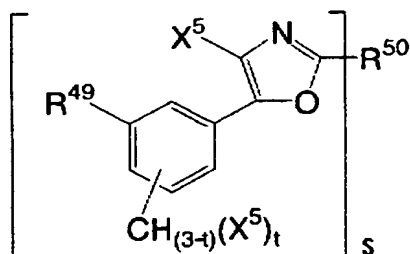
上記一般式(10)で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式(10)中、 L^7 は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアリル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は2である。)

【0077】

【化22】

一般式(11)



【0078】

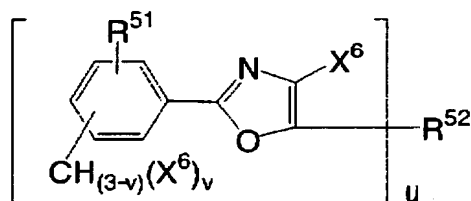
上記一般式(11)で表わされる4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチル-フェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式(11)中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は1~3の整数であり、 s は1~4の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $CH_{3-t}X^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0079】

【化23】

一般式(12)



【0080】

上記一般式(12)で表わされる2-(ハロゲノメチル-フェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

(一般式(12)中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は1~3の整数であり、 u は1~4の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $CH_{3-v}X^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

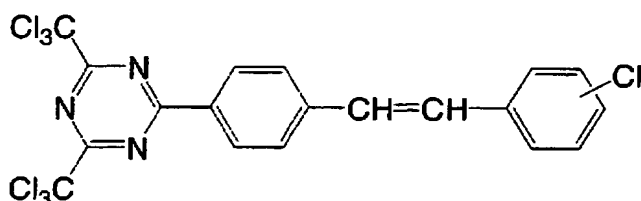
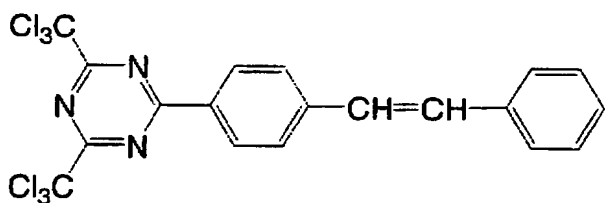
【0081】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924(1969)記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-

ビス（トリクロルメチル）－S－トリアジン、2，4，6－トリス（トリクロルメチル）－S－トリアジン、2－メチル－4，6－ビス（トリクロルメチル）－S－トリアジン、2－n－ノニル－4，6－ビス（トリクロルメチル）－S－トリアジン、2－（ α ， α ， β －トリクロルエチル）－4，6－ビス（トリクロルメチル）－S－トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2－スチリル－4，6－ビス（トリクロルメチル）－S－トリアジン、2－（p－メチルスチリル）－4，6－ビス（トリクロルメチル）－S－トリアジン、2－（p－メトキシスチリル）－4，6－ビス（トリクロルメチル）－S－トリアジン、2－（p－メトキシスチリル）－4－アミノ－6－トリクロルメチル－S－トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2－（4－メトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス－トリクロルメチル－S－トリアジン、2－（4－エトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス－トリクロルメチル－S－トリアジン、2－〔4－（2－エトキシエチル）－ナフト－1－イル〕－4，6－ビス－トリクロルメチル－S－トリアジン、2－（4，7－ジメトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス－トリクロルメチル－S－トリアジン、2－（アセナフト－5－イル）－4，6－ビス－トリクロルメチル－S－トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0082】

【化24】

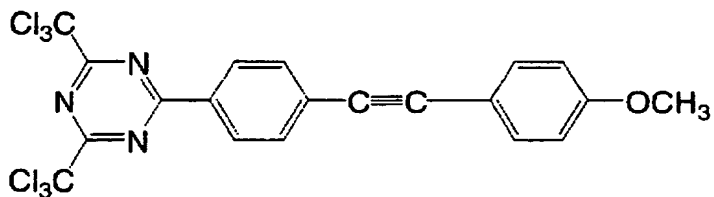
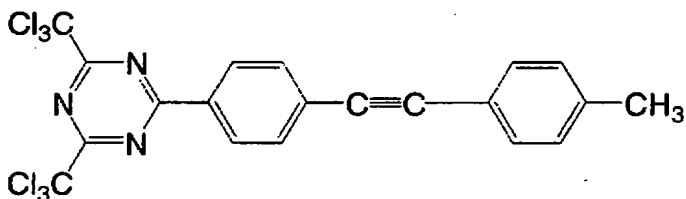
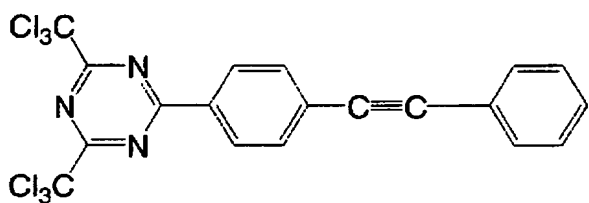


【0083】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0084】

【化25】

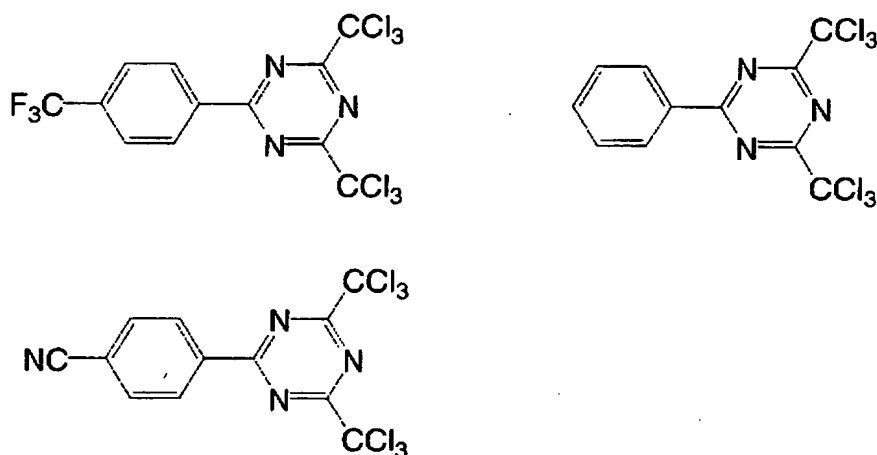


【0085】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0086】

【化26】

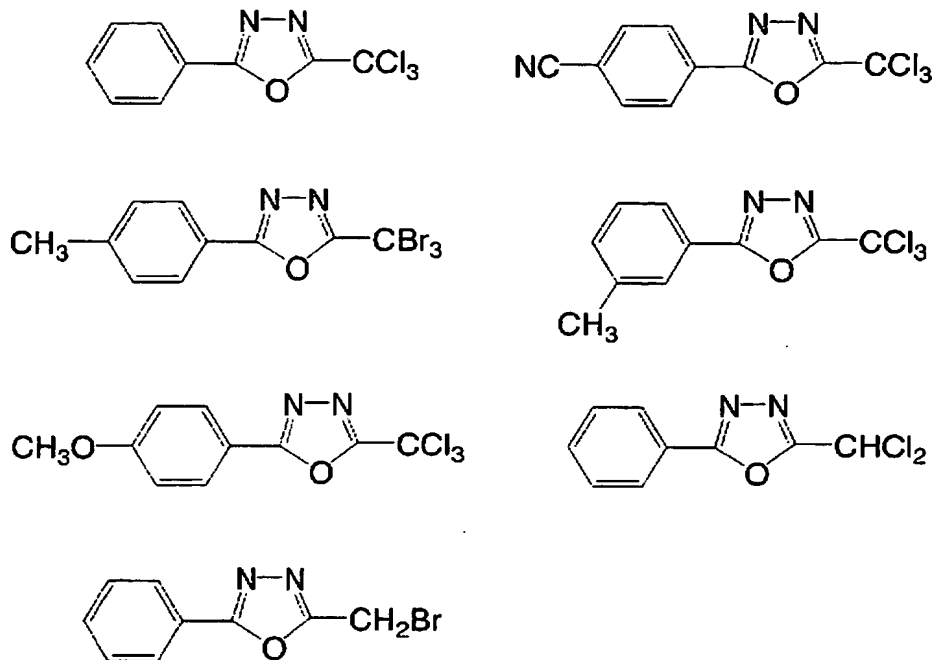


【0087】

或いは更に、M. P. Hutt、E. F. Elslager及びL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻（No. 3）、第511頁以降（1970年）に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0088】

【化 27】



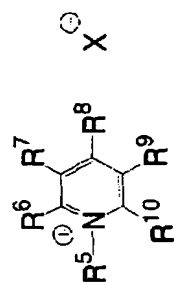
【0089】

(k) ピリジウム類化合物

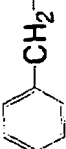
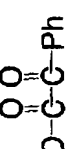
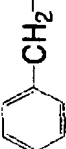
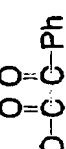
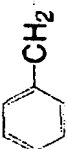
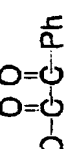
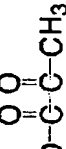
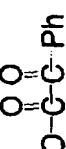
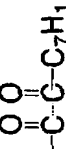
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (k) ピリジウム類化合物の例としては、例えば、特開 2001-305734 号公報に記載のピリジウム類化合物を挙げることができ、中でも、下記に示す構造であることがより好ましい。

【0090】

【表 2】



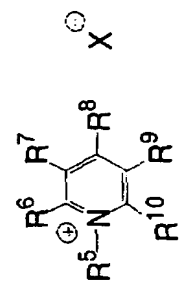
(E型)

	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-45	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-46	 -CH ₂ -	Cl	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	TsO*
II-47	 -CH ₂ -	H	CH ₃	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-48	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-CH ₃	H	H	PF ₆
II-49	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-50	CH ₃	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-C ₇ H ₁₅	H	H	TsO*
II-51	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	-CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆

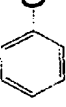
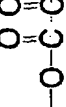
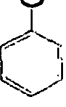
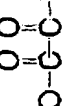

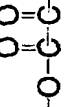
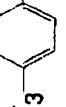
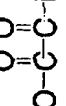
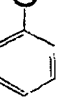
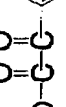
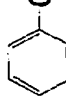
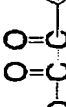


【0091】

【表 3】



(E型)

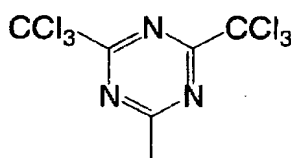
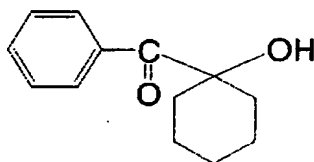
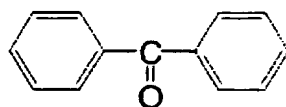
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-52	 -CH ₂ -	CH ₃	H	H	 -O-C(=O)-Ph	H	PF ₆
II-53	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -O-C(=O)-Ph	PF ₆
II-54	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-55	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -O-C(=O)-Ph	PF ₆
II-56	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-O-CH ₃	H	H	PF ₆
II-57	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-O-CF ₃	H	H	BF ₄

【0092】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

【0093】

【化28】



【0094】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0095】

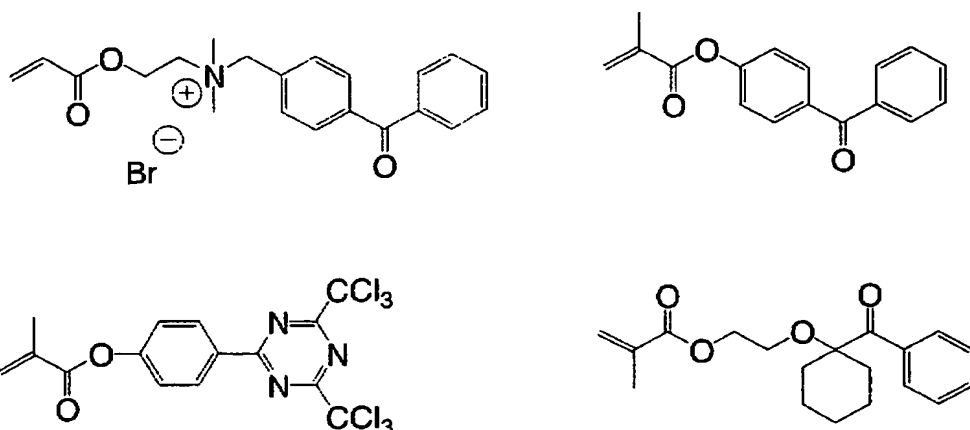
これらの重合開始能を有する構造がペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、合成適性の観点からは、アクリル基、メタクリル基が特に好ましい。

【0096】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0097】

【化 29】



【0098】

〔架橋性を有する共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）が側鎖にペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

【0099】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0100】

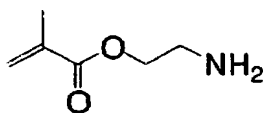
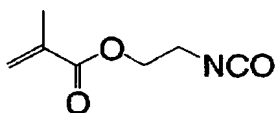
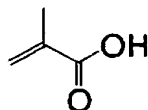
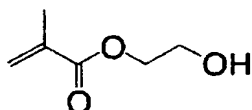
これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のしやすさよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0101】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0102】

【化30】



【0103】

〔その他の共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーには、皮膜形成性、親／疎水性、溶媒溶解性、重合開始性などを調整するために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。重合性などを考慮すれば、好ましいのは、炭素数が1～20までのアルキル基がペンダントされた、アクリル、メタクリルモノマーが好ましい。またこの際、アルキル基はいかなる置換基で置換されていていてもよい。

また、重合開始能を有する構造がベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系である場合には、その他の共重合成分として、イソプロピルメタクリレートを用いると、開始効率が上昇するため好ましい。また、アンモニウム基を有するモノマーを用いると、耐溶剤性が向上し、モノマー溶液に溶解し難くなるため、好ましい。

これらのその他の共重合成分としては、単独で使用してもよいし、2種以上を

用いてもよい。

【0104】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分 (A) と、架橋性基を有する共重合成分 (B) と、の共重合モル比としては、(A) が 1～40 モル% の範囲、かつ、(B) が 20～70 モル% の範囲であることが好ましく、グラフト重合反応や架橋反応後の重合開始層の膜性の観点からは、(A) が 5～30 モル%、かつ、(B) 30～60 モル% であることがより好ましい。

【0105】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、重合開始層のモノマー溶液への溶解性などの観点から、1万～1000万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。

【0106】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。また、共重合体を合成するには、いかなる重合方法をも用いることができるが、重合反応の簡便さの観点から、ラジカル重合反応を利用することが好ましい。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。また、重合開始基と架橋性基とを共に有する1つのモノマーユニットを重合して、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0107】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

上記の特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を併用する方法があり、中でも、架橋剤を用いる方法が好ましい。なお、架橋剤を用いる方法と特

定重合開始ポリマーの自己縮合反応を併用してもかまわない

特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が $-NCO$ である場合、加熱により自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0108】

また、架橋剤を用いる方法に用いられる架橋剤としては、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものを用いることができる。

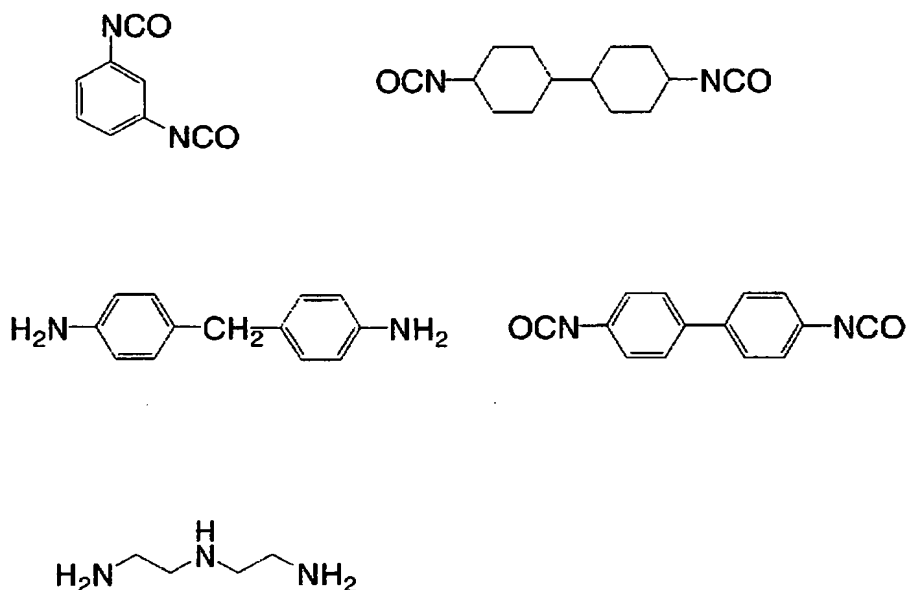
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = ($-COOH$, 多価アミン)、($-COOH$, 多価アジリジン)、($-COOH$, 多価イソシアネート)、($-COOH$, 多価エポキシ)、($-NH_2$, 多価イソシアネート)、($-NH_2$, アルデヒド類)、($-NCO$, 多価アミン)、($-NCO$, 多価イソシアネート)、($-NCO$, 多価アルコール)、($-NCO$, 多価エポキシ)、($-OH$, 多価アルコール)、($-OH$, 多価ハロゲン化合物)、($-OH$, 多価アミン)、($-OH$, 酸無水物) が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = ($-OH$, 多価イソシアネート) が、更に好ましい組み合わせである。

【0109】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0110】

【化 3 1】

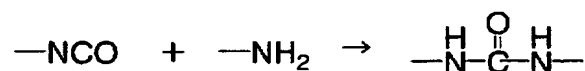
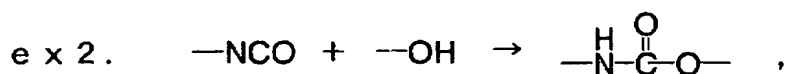
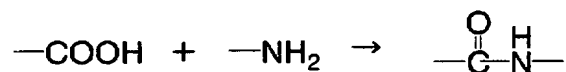
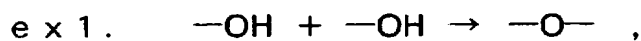


【0111】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。

【0112】

【化 3 2】



【0113】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋性基のモル数に対して 0.01～50 当量であることが好ましく、0.01～10 当量であることがより好ましく、0.5～3 当量であることが更に好ましい。

【0114】

本発明においては、重合開始層の架橋反応として、上述した自己縮合反応、脱水反応、付加反応などをはじめとする公知の架橋反応を 1 つ用いてもよいし、2 種以上の架橋反応を併用してもよい。例えば、自己縮合反応と、架橋剤を用いる架橋反応とを併用することで、より強固な架橋構造を有する重合開始層を形成することができる。

【0115】

〔支持体〕

本発明において、上記重合開始層が設けられる支持体には、特に制限はないが、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリイミド等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙、プラスチックフィルム、若しくはガラス等が挙げられる。

中でも、本発明における支持体としては、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、又は、ガラスが好ましく、その中でも、ポリイミドフィルムが特に好ましい。

【0116】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、塗布液を調製し、その塗布液を支持体上に塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。かかる架橋剤を用いた架橋反

応の温度条件としては、好ましくは50～300℃の範囲、より好ましくは50～150℃の範囲であり、更に好ましくは80～150℃の範囲である。

【0117】

(溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50質量%が適当である。

【0118】

重合開始層の塗布量は、十分な重合開始能を発現させる観点から、乾燥後の質量で、0.1～10 g/m²が好ましく、更に、2～8 g/m²が好ましい。

【0119】

本発明における重合開始層は、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる。本発明においては、かかる重合開始層の表面にグラフトポリマーを生成させることから、後述するパターン形成工程において、重合性基を有する化合物を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出す

ることを防止することができる。また、かかる重合開始層は、通常のラジカルによる架橋反応のみならず、縮合反応や付加反応を使用することも可能であるため、より強固な架橋構造を得ることができる。その結果、重合開始層中の開始剤成分が溶出することをより効率良く防止することができ、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが画像様に生成されることになる。

【0120】

< (b) パターン形成工程 >

本工程においては、重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域及び非生成領域からなるパターンを形成する。

上記重合可能な官能基と極性基とを有する化合物としては、特に、側鎖に重合可能な官能基と親水性基を有する化合物であることが好ましい。

【0121】

〔グラフト重合〕

本発明において、重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる方法としては、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

なお、本発明におけるグラフトポリマーは、重合開始層中の高分子化合物鎖上に存在する活性種に、所望のポリマーを結合させてなるポリマーをも含むものである。

【0122】

本発明において、グラフト重合は、支持体上に設けられた重合開始層を、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発

現させ、その後、その活性表面と重合性基を有する化合物（例えば、親水性モノマー）とを反応させることによりグラフトポリマーを生成させるものである。

【0123】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合性基を有する親水性化合物を結合（及び重合）させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、例えば、サーマルヘッドによる加熱、露光等の活性光線照射により書き込みなど、いずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する手段を用いることが好ましい。また、画像様の露光に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、フォトマスクを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250 nm以上800 nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

活性光線の照射の所要時間は目的とする吸着量及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0124】

ここで、本発明におけるグラフト重合を用いたグラフトポリマーの生成方法について説明する。以下では、本発明の好適な態様である、側鎖に重合可能な官能基と親水性基を有する化合物を用いる場合を例に説明をする。

【0125】

グラフトポリマーの生成方法としては、具体的には、以下の1. 及び2. の方

法に大別される。

1. 上述の重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

2. 上述の重合開始層を備える支持体を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

【0126】

「1. 重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合させる方法」

この方法では、支持体上に形成された前記重合開始層（以下、下層と称する場合がある。）上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層（以下、適宜、単に上層と称する。）を配置し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

この方法で用いられる重合性基を有する親水性化合物としては、以下に示す、重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロモノマー、親水性モノマー等を用いることができ、また、これらを併用してもよい。なお、重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

【0127】

（重合性基を有する親水性ポリマー）

上層に含まれる重合性基を有する親水性ポリマーとは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入されたラジカル重合性基含有親水性ポリマーを指し、このラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有することを要し、その双方に重合性基を有することが好ましい。以下、重合性基を（主鎖末端及び／又は側鎖に）有する親水性ポリマーを、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと称する。

【0128】

このようなラジカル重合性基含有親水性ポリマーは以下のようにして合成することができる。

合成方法としては、(a) 親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、(b) 親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、(c) 親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法、が挙げられる。

これらの中でも、特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法である。

【0129】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの合成に用いられる親水性モノマーとしては、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどの、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

上層を構成するラジカル重合性基含有親水性ポリマーとしては、これらの親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー若しくはコポリマーが挙げられる。

【0130】

(a) の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モ

ノマーと共重合するエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、アリル基含有モノマーがあり、具体的には、アリル（メタ）アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

【0131】

また、（b）の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合する二重結合前駆体を有するモノマーとしては、2-（3-クロロ-1-オキソプロポキシ）エチルメタクリレートが挙げられる。

【0132】

更に、（c）の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩と、水酸基及びエポキシ基などの官能基と、の反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートなど挙げられる。

【0133】

（親水性マクロモノマー）

また、上層に含まれるラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、親水性マクロモノマーであってもよい。本発明において用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」（編集者 山下雄也）の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

【0134】

本発明で用いられる親水性マクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスチレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセ

ロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明のマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらの親水性マクロモノマーのうち有用なものの分子量は、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

【0135】

また、上層の形成にあたって、上記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの他に、更に、親水性モノマーを添加してもよい。

親水性モノマーを添加することにより、重合開始層と結合したラジカル重合性基含有親水性ポリマー（グラフト鎖）の側鎖の重合性基に、更に、親水性モノマーがグラフト重合し、枝分かれ構造を有するグラフト鎖を形成することができる。ここで、枝分かれ構造を有するグラフト鎖とは、重合開始層表面に生成したグラフトポリマーの側鎖に重合性基がある場合に、そこから、更に、重合性基を有する化合物（モノマー、マクロマー、ポリマーをも含む）がグラフト重合してグラフト鎖が生成し、グラフト鎖が枝分かれ構造を形成したものを指す。このような枝分かれ構造を有することにより、運動性が高い親水性グラフト鎖の形成密度、及び運動性がともに飛躍的に向上するため、更なる高い親水性が発現するものである。

親水性モノマーの添加量は、塗布性の観点から、上層の全固形分に対し、0～60質量%であることが好ましい。

【0136】

（親水性モノマー）

上層を形成する際、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用な、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離しうる酸性基を有するモノマーが

挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

本発明において、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーとの併用に、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。

【0137】

例えば、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ) アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ) アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ) アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ) アクリルアミド、N, N, N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシー-3-メタクリロイルオキシプロピル) アンモニウムクロライド、などを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレートなども有用である。

なお、これらの親水性モノマーは、上述のラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用であるものとして説明したが、この親水性モノマーを上層中に単独で用い、グラフト重合により重合開始層に直接結合及び重合させて、親水性層を形成してもよい。

【0138】

(上層組成物用溶媒)

本発明において上層形成用の組成物に使用する塗布溶剤は、上層の主成分である前記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーや親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0139】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0140】

上層の塗布量は、表面親水性及び塗布膜の均一性の観点から、固形分換算で0.1～10 g/m²であることが好ましく、特に1～5 g/m²であることが好ましい。

【0141】

「2. 上述の重合開始層を備える支持体を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合する方法」

この方法では、支持体上に形成された前記重合開始層を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、グラフトポリマー生成領域を形成するものである。

なお、この方法で用いられる親水性化合物としては、下記に示す重合性基を有する親水性モノマーに加え、上記 1. の方法にて用いられた、重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロマー、及び親水性モノマーを用いることができる。また、これらを併用してもよい。なお、親水性化合物として重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

【0142】

(重合性基を有する親水性化合物溶液用溶媒)

この重合性親水性化合物溶液に用いられる塗布溶剤は、重合性親水性モノマーを含む親水性化合物が溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0143】

上述のようにして生成したグラフトポリマーにより形成されるグラフト層の厚さは、微粒子吸着効果の観点から、 $0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。

【0144】

また、上述のようにして生成したグラフトポリマーは、重合開始層と直接結合しているものであるため、耐久性に優れたものであり、擦りなどの機械的な操作によっても、支持体から剥がれることがない。

【0145】

以上のようにして、重合開始層表面にグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成することができる。

【0146】

< (c) 導電性素材吸着工程 >

本工程では、上記 (b) 工程により形成されたグラフトポリマー生成領域に導電性素材を吸着させる。

【0147】

〔導電性素材〕

本発明に係る導電性素材としては、本発明に係るグラフトポリマーが有する極性基に吸着し得るものであればよいが、中でも、導電性微粒子が好ましく用いることができる。

本発明に用い得る導電性微粒子としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、公知の導電性材料からなる微粒子を任意に選択して用いることができる。例えば、Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Crなどの金属微粒子、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_2 、 Zn_2SnO_4 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、 MgInO 、 CaGaO などのスピネル形化合物微粒子、 TiN 、 ZrN 、 HfN などの導電性窒化物微粒子、 LaB などの導電性ホウ化物微粒子、また、有機材料としては導電性高分子微粒子などが好適なものとして挙げられる。なお、これの粒子には、分散剤として有機成分が吸着していてもよい。

【0148】

(重合性基を有する親水性化合物の親水性基の極性と導電性微粒子との関係)

上記 (b) 工程により生成したグラフトポリマーが、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性を有する場合は、パターン部分が選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する(カチオン性の)導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域(配線)が形成される。

【0149】

このようなカチオン性の導電性微粒子としては、正電荷を有する金属(酸化物)微粒子などが挙げられる。表面に高密度で正荷電を有する微粒子は、例えば、米澤徹らの方法、即ち、T. Yonezawa, Chemistry Letters, 1999 page 1061, T. Yonezawa, Langmuir 2000, vol 16, 5218、及び、米澤徹, Polymer

preprints, Japan vol. 49. 2911 (2000)に記載された方法にて作製することができる。米澤らは金属-硫黄結合を利用し、正荷電を有する官能基で高密度に化学修飾された金属粒子表面が形成できることを示している。

【0150】

一方、生成したグラフトポリマーが、特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基を有する場合は、パターン部分が選択的に正の電荷を有するようになり、ここに負の電荷を有する導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域（配線）が形成される。負に帯電した金属粒子としてはクエン酸還元で得られた金若しくは銀粒子を挙げることができる。

【0151】

本発明に用いられる導電性微粒子の粒径は、導電性能、加熱融着能及び導電性領域の強度の観点から、0.1 nmから1000 nmの範囲であることが好ましく、1 nmから100 nmの範囲であることが更に好ましい。

ここで、透明配線基板などを得ようとする場合には、光透過性を確保する観点から、導電性微粒子の粒径は、好ましくは0.2～100 nm、更に好ましくは1～10 nmの範囲のものをを用いる。

【0152】

上記の如き導電性微粒子は、グラフトポリマーが有する親水性基に吸着し得る最大量結合されることが耐久性の点で好ましい。また、導電性確保の観点からは、分散液の分散濃度は、0.001～20質量%程度が好ましい。

【0153】

導電性微粒子を親水性基に吸着させる方法としては、表面に荷電を有する導電性微粒子を溶解又は分散させた液を、グラフトポリマーパターンが形成された面に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に、パターンが形成された基板を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の導電性微粒子を供給し、親水性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、溶液又は分散液とパターン形成材料表面との接触時間は、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好

ましい。

【0154】

なお、本発明にいて、導電性微粒子は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

【0155】

また、本発明の導電性パターン形成方法(1)において、(c)導電性素材吸着工程後、導電性素材が吸着された導電性パターン層に加熱する加熱工程を行うことが好ましい。この加熱工程を行うことで、吸着した導電性素材間にて融着が起こり、導電性素材間の密着性を向上させると共に、導電性をも上昇させることができる。特に、導電性素材が導電性微粒子である場合、この加熱工程を経ることで、導電性微粒子が粗い状態で吸着していても、互いに融着することにより、導電性微粒子間の密着性が向上するとともに、導電性微粒子間の空隙が減少するため、良好な導電性を発現することが可能となる。

ここで、加熱工程における温度としては、50℃～500℃が好ましく、更に好ましくは100℃～300℃、特に好ましくは、150℃～300℃である。

【0156】

[導電性パターン形成方法(2)]

次に、前記導電性パターン形成方法(2)について説明する。

<(a)重合開始層形成工程>

本態様における、(a)重合開始層形成工程は、前記導電性パターン形成方法(1)における(a)工程と同様の内容が適用できる。

【0157】

<(b)パターン形成工程>

本工程においては、(a)工程において形成された重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域からなるパターンを形成する。

【0158】

〔熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層の具体的作成方法〕

本工程における高分子化合物層の具体的作成方法としては、支持体上に設けられた重合開始層を、極性変換基を有し、かつ、重合性基を有するモノマー溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該モノマーを直接結合及び重合させる方法が用いられる。更に、本発明における高分子化合物層は、予め、極性変換基を有する高分子化合物を重合又は共重合させたものを、重合開始層に形成された活性種に結合させることにより形成されてもよい

【0159】

以下、本発明における高分子化合物層を構成する熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基（以下、適宜、極性変換基と称する。）を有する高分子化合物について説明する。

極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の2種類がある。

【0160】

〔親疎水性が変化する官能基の説明〕

次に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基（極性変換基）について説明する。極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の2種類がある。

【0161】

（疎水性から親水性に変化する官能基）

疎水性から親水性に変化する官能基としては、文献記載の公知の官能基を挙げることができる。

これらの官能基の有用な例は、特開平10-282672号公報記載のアルキルスルホン酸エステル、ジスルホン、スルホンイミド、EP0652483、WO92/9934記載のアルコキシアルキルエステル、H. Itoら著、Macromolecules, vol. 21, pp. 1477記載のt-ブチ

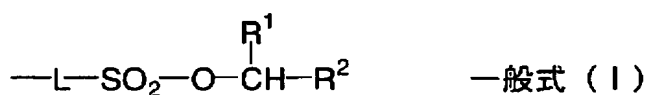
ルエステル、その他、シリルエステル、ビニルエステルなどの文献記載の酸分解性基で保護されたカルボン酸エステルなどを挙げることができる。ただし、これらの官能基に限定される訳ではない。これらの内、特に優れているのは下記に示される 2 級のアルキルスルホン酸エステル基、3 級のカルボン酸エステル基、及び下記に示されるアルコキシアルキルエステル基である。

【0162】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れている 2 級のアルキルスルホン酸エステル基としては、下記一般式 (I) で表されるものである。

【0163】

【化33】



【0164】

一般式 (I) 式中、L はポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル基を表す。また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。

【0165】

前記一般式 (I) の R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換アリール基を表し、また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。R¹、R² が置換若しくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数 1 から 25 までのものが好適に用いられる。R¹、R² が置換若しくは非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基など炭素数 6 から 19 のものが用いられる。また、

複素環式アリール基としてはピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。

【0166】

R¹、R²が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；*t*-ブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；*t*-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、R¹、R²が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したものの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

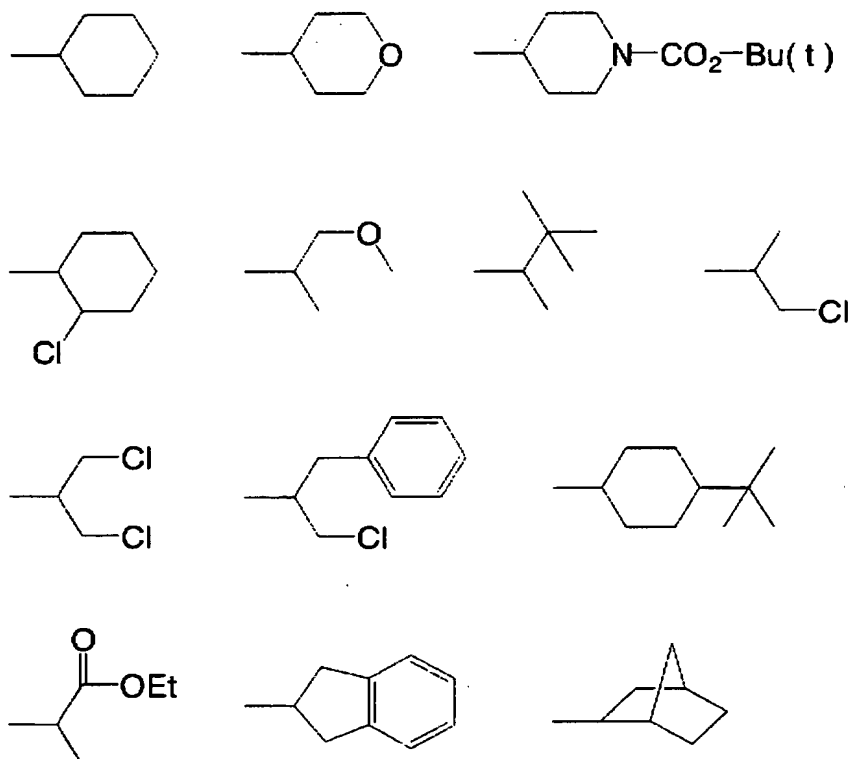
【0167】

上記のR¹、R²としては、経時安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換されたアルキル基、若しくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などのアルキル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換されたアル

キル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CHR^1R^2$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【0168】

【化34】

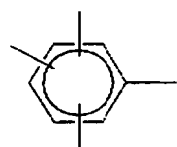
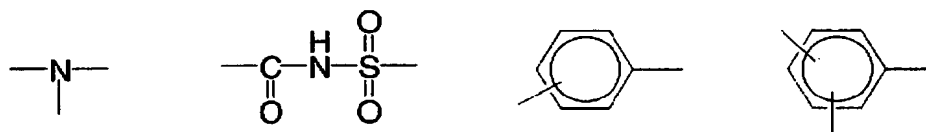
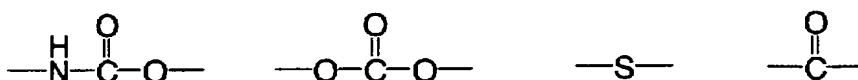
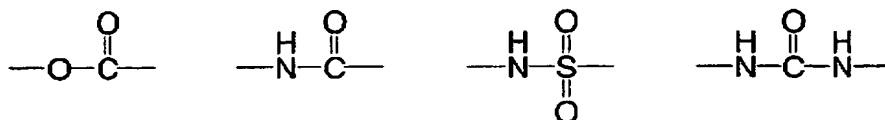
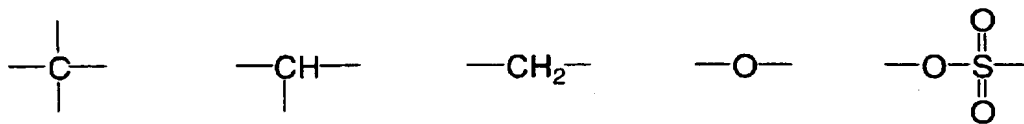


【0169】

また、前記一般式 (I) の L で表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1 から 60 個までの炭素原子、0 個から 10 個までの窒素原子、0 個から 50 個までの酸素原子、1 個から 100 個までの水素原子、及び 0 個から 20 個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0170】

【化35】



多価ナフタレン、多価アントラセン

【0171】

多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を用いることができる。

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れているアルコキシアルキルエステル基としては、下記一般式 (II) で表されるものである。

【0172】

【化36】



【0173】

一般式 (II) 中、 R^3 は水素原子を表し、 R^4 は水素原子又は炭素数18個以下のアルキル基を表し、 R^5 は炭素数18個以下のアルキル基を表す。また、 R^3 、 R^4 及び R^5 の内の2つが結合して間を形成してもよい。特に、 R^4 及び R^5 が結合して5又は6員環を形成することが好ましい。

【0174】

以上、本発明における疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式 (I) で表される2級のアルキルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式 (I) ~ (II) で表される官能基の具体例を以下に示す。

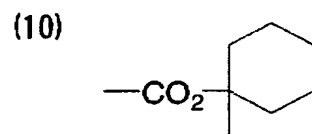
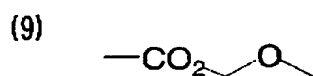
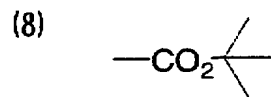
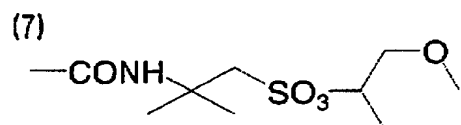
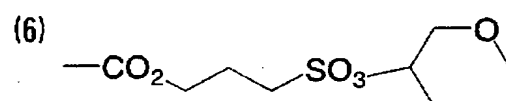
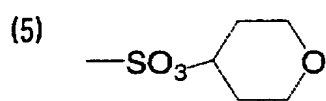
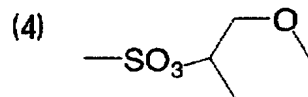
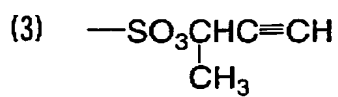
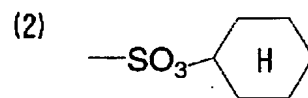
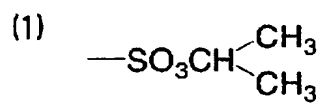
【0175】

以上、本発明における疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式 (I) で表される2級のアルキルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式 (I) ~ (II) で表される官能基の具体例を以下に示す。

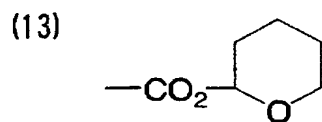
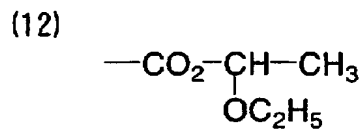
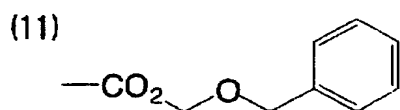
【0176】

【化 3 7】



【0 1 7 7】

【化 3 8】



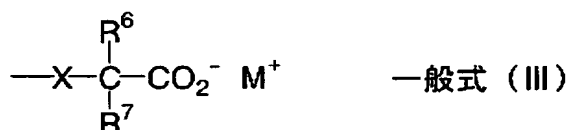
【0 1 7 8】

(親水性から疎水性に変化する官能基)

本発明において、熱、酸又は放射線により親水性から疎水性に変化する官能基としては、公知の官能基を挙げることができ、特に限定されないが、下記一般式 (III) で示されるカルボン酸基及びカルボン酸塩基が好適なものとして挙げられる。

【0179】

【化39】



【0180】

一般式 (III) 中、X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NR}^8-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{PO}-$ 、 $-\text{SiR}^8\text{R}^9-$ 、 $-\text{CS}-$ を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は各々独立して 1 価の基を表し、M は陽電荷を有するイオンを表す。）

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 の具体例としては、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{R}^{10}$ 、 $-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{OCOR}^{10}$ 、 $-\text{OCCOR}^{10}$ 、 $-\text{OCONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}^{10}$ 、 $-\text{COR}^{10}$ 、 $-\text{COOR}^{10}$ 、 $-\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{NR}^{10}-\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{NR}^{10}-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{NR}^{10}-\text{CONR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{10}$ 、 $-\text{SOR}^{10}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{10}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ 等が挙げられる。

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} としては、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0181】

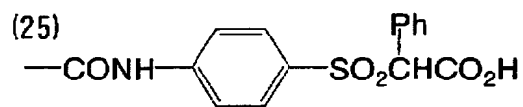
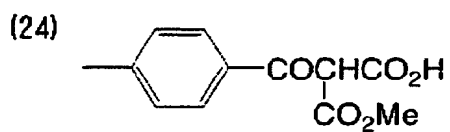
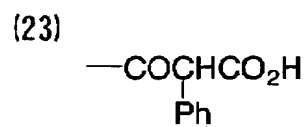
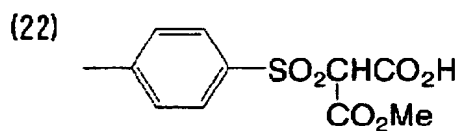
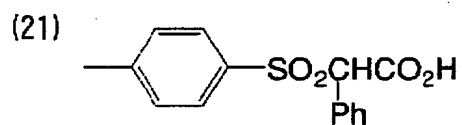
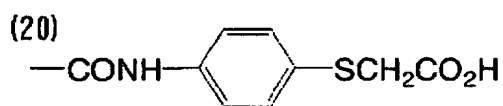
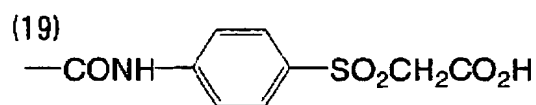
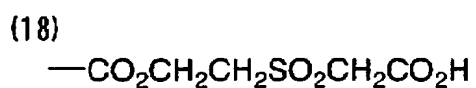
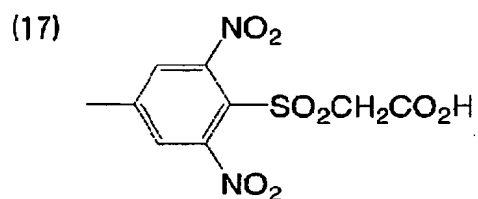
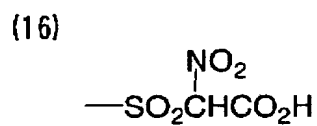
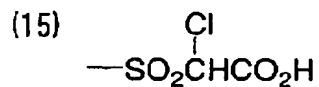
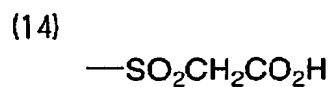
これらのうち、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 として好ましいのは、水素、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基である。

M の具体例としては、前述のような陽電荷を有するイオンが挙げられる。

前記一般式 (III) で表される官能基の具体例を以下に示す。

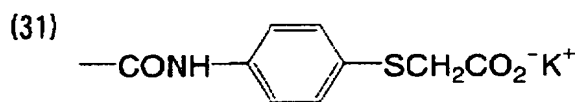
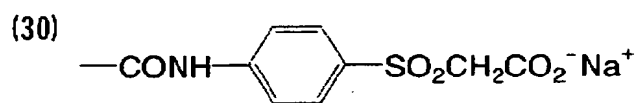
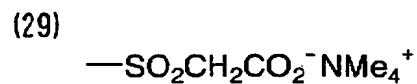
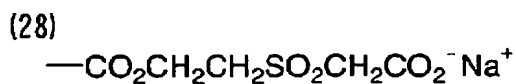
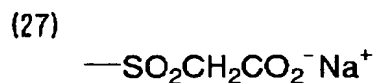
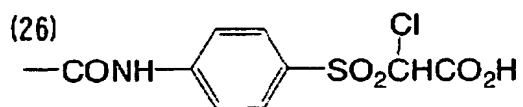
【0182】

【化 40】



【0183】

【化 4 1】



【0184】

本発明における極性変換基を有する高分子化合物は、上記のような官能基を有するモノマー 1 種の単独重合体であっても、2 種以上の共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。

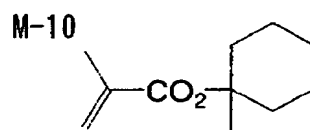
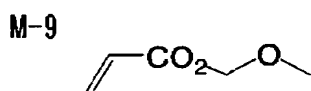
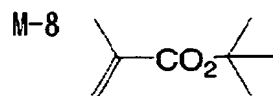
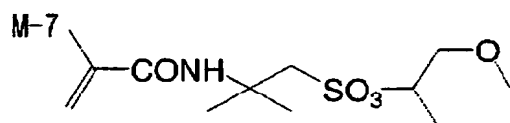
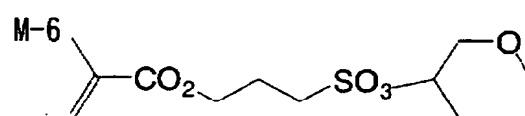
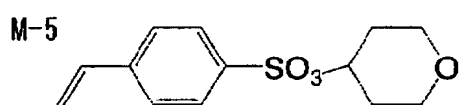
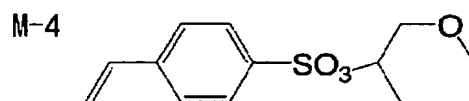
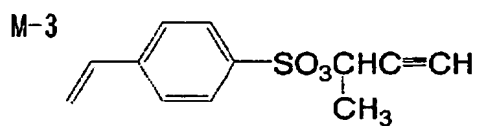
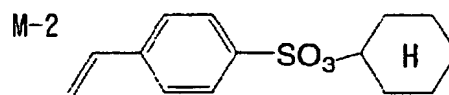
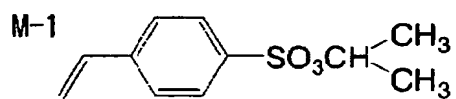
【0185】

なお、上記のような官能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

(前記一般式 (I) ~ (II) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

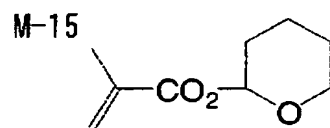
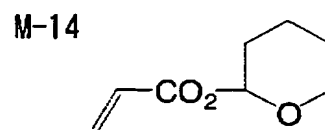
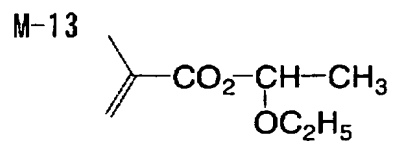
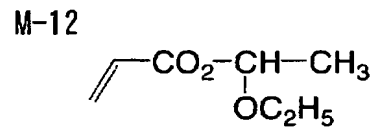
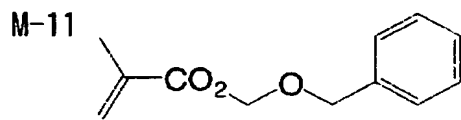
【0186】

【化 4 2】



【0187】

【化 4 3】



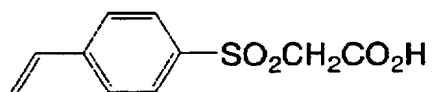
【0188】

(前記一般式 (III) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

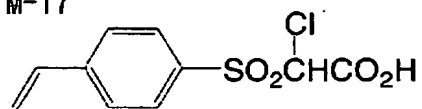
【0189】

【化 4 4】

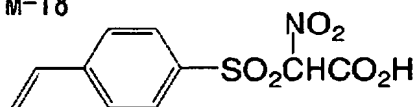
M-16



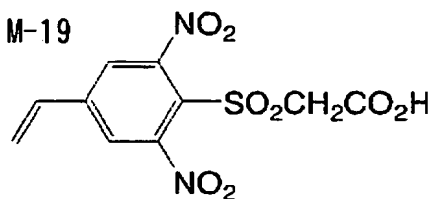
M-17



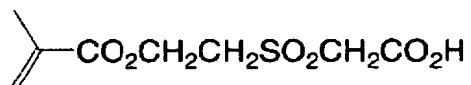
M-18



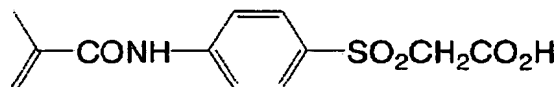
M-19



M-20



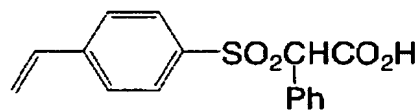
M-21



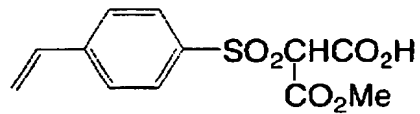
M-22



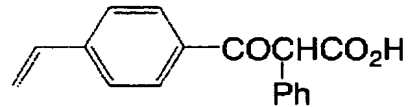
M-23



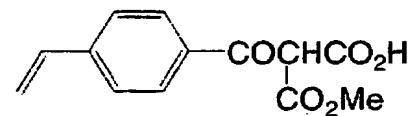
M-24



M-25

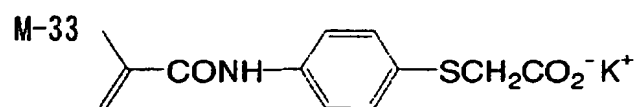
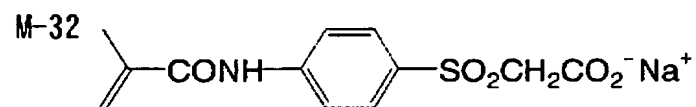
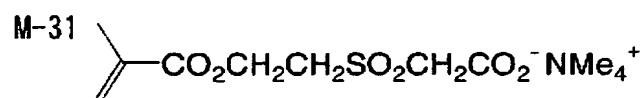
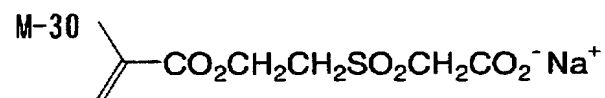
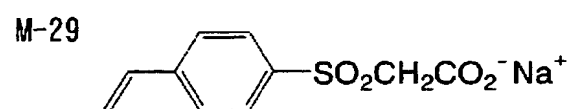
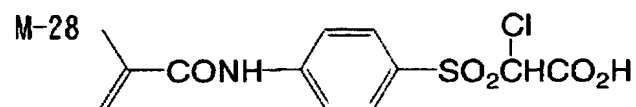
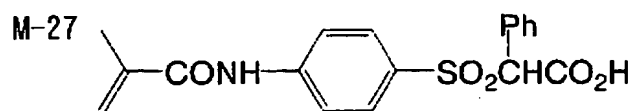


M-26



【0190】

【化 45】



【0191】

(光熱変換物質)

なお、本工程による親水性領域及び疎水性領域（親／疎水性パターン）の形成

を熱で行う場合は、光熱変換物質をパターン形成材料中のどこかに含有させ、I R レーザーなどで画像様に露光することが好ましい。光熱変換物質を含有させる部分としては、例えば、グラフトポリマー層、重合開始層、支持体のいずれでもよい。或いは、重合開始層と支持体基板との間に光熱変換物質層を別途設け、そこに添加してもよい。

適用可能な光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用できる。例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属である。

【0 1 9 2】

(酸発生物質)

本工程による親水性領域及び疎水性領域（親／疎水性パターン）の形成を酸加水分解により行う場合は、パターン形成材料のどこかに酸発生物質を含有させ、活性光線により画像様に露光することが好ましい。酸発生物質を含有させる部分としては、例えば、グラフトポリマー層、重合開始層、支持体のいずれでもよい。或いは、重合開始層と支持体基板との間に酸発生素材層を別途設け、そこに添加してもよい。

【0 1 9 3】

酸発生剤としては、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

【0 1 9 4】

例えば、S. I. S c h l e s i n g e r, P h o t o g r. S c i. E n g ., 1 8, 3 8 7 (1 9 7 4)、T. S. B a l e t a l., P o l y m e r, 2 1, 4 2 3 (1 9 8 0) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4, 0 6

9, 055号明細書、同4, 069, 056号明細書、特開平3-140140号公報等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al., *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4, 069, 055号明細書、同4, 069, 056号明細書等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号明細書、米国特許第339, 049号明細書、同第410, 201号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-296514号公報等に記載のヨードニウム塩、

【0195】

J. V. Crivello et al., *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al., *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号明細書、米国特許第3, 902, 114号明細書、欧州特許第233, 567号明細書、同297, 443号明細書、同297, 442号明細書、米国特許第4, 933, 377号明細書、同4, 491, 628号明細書、同5, 041, 358号明細書、同4, 760, 013号明細書、同4, 734, 444号明細書、同2, 833, 827号明細書、独国特許第2, 904, 626号明細書、同3, 604, 580号明細書、同3, 604, 581号明細書、等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello

o et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号公報、等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、

【0196】

S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichman et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), (1985)、H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Colli

ns et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号明細書、同046, 083号明細書、同156, 535号明細書、同271, 851号明細書、同0, 388, 343号明細書、米国特許第3, 901, 710号明細書、同4, 181, 531号明細書、特開昭60-198538号公報、特開昭53-133022号公報、等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

【0197】

TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al., J. Rad. Curin g, 13 (4)、W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55 (69.7), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号明細書、同84515号明細書、同199, 672号明細書、同044, 115号明細書、同0101, 122号明細書、米国特許第4, 618, 554号明細書、同4, 371, 605号明細書、同4, 431, 774号明細書、特開昭64-18143号公報、特開平2-245756号公報、特開平3-140109号公報、等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号公報、等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0198】

以上のようにして、重合開始層表面に親水性領域と疎水性領域とからなるパターンを形成することができる。

【0199】

< (c) 微粒子吸着工程 >

本工程では、上記（b）工程により形成された親水性領域又は疎水性領域に導電性素材を吸着させる。本工程に適用される導電性素材及びその吸着方法については、前記導電性パターン形成方法（1）における（c）工程と同様の内容が適用できる。また、本発明の導電性パターン形成方法（2）においても、（c）導電性素材吸着工程後、導電性素材が吸着された導電性パターン層を加熱する加熱工程を行うことが好ましい。この加熱工程の条件は、前記導電性パターン形成方法（1）における（c）工程と同様である。

更に、本工程において、導電性微粒子はそのまま用いてもよいし、吸着させるグラフトポリマーの極性に応じて表面処理を施してもよい。

【0200】

（グラフトポリマーの極性基と導電性微粒子との関係）

先に具体的に例示した一般式（I）で表されるアルキルスルホン酸エステル基などの如きアニオングラフト極性変換官能基を有するグラフトポリマーからなる高分子化合物層（パターン形成層）では、露光領域のみが選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域（配線）が形成される。なお、このようなパターン形成機構に用い得るカチオン性の導電性微粒子としては、上述に記載の正電荷を有する金属（酸化物）微粒子などが用いられる。

【0201】

このようなパターン形成機構を用いる場合には、露光部のみが極性変換して導電性微粒子吸着能を有するようになるため、単一の基板（支持体）上に複数の異なる導電性微粒子による配線を順次形成することもできる。

即ち、パターン形成層を露光して、露光領域に1種の導電性微粒子を吸着させ、水洗により余分な導電性微粒子を除去して第1の回路を形成する。このとき、未露光部の極性変換基は影響を受けていないため、同じパターン形成層に対して、再度、像様の露光を行って極性変換を生じさせ、新たな露光領域に他の導電性微粒子を吸着させて第2の回路を形成することができる。このように、段階的な像様露光により複数の異なる導電性を有する回路を同一基板上に形成することが可能となるものである。

【0202】

〔2〕導電性パターン材料

上述の本発明の導電性パターン形成方法により、導電性パターン材料が作製される。

本発明の導電性パターン形成方法により作製された導電性パターン材料においては、支持体上の所望の領域のみに、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な導電性パターンが形成されている。また、かかる導電性パターン材料は、前述した本発明の導電性パターン形成方法のように、簡便な操作で微細な導電性パターンを容易に形成することができる。

【0203】

このような導電性パターン材料は、種々の回路形成に使用でき、パターン形成手段を選択することでナノスケールの導電性領域を形成することができるため、マイクロマシンや超LSIやプリント配線基板などの回路形成を含む広い用途が期待される。

更に、支持体にPETなどの透明フィルムを使用した場合には、パターン形成された透明導電性フィルムとして使用することができる。このような透明導電性フィルムの用途としては、ディスプレイ用透明電極、調光デバイス、太陽電池、タッチパネル、その他の透明導電膜が挙げられるが、CRTやプラズマディスプレイにつける電磁波シールドフィルターとして特に有用である。

このような電磁波シールドフィルターは高い導電性と透明性とを必要とするため、導電性素材層を格子状に設けることが好ましい。このような格子線幅は、20～100 μ m、開口部は50～600 μ m程度が好ましい。この格子は必ずしも規則正しく、直線で構成されていなくてもよく、曲線状で構成されていてもよい。

また、支持体として耐熱性、フレキシブル性の高いポリイミドを利用すればフレキシブル配線基板にも利用できる。本発明においては、このような任意のパターン形状の導電性素材層を容易に形成しうるため、目的に応じた種々の設定が可能である。

【0204】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0205】

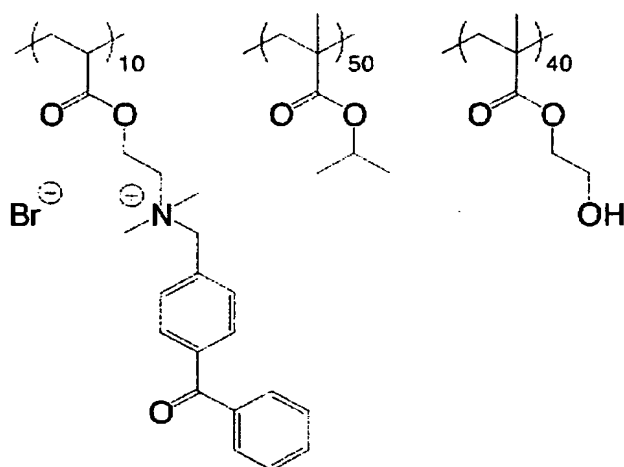
〔実施例1〕

(特定重合開始ポリマーAの合成)

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxy)ethyl] (4-benzoylbenzyl) dimethyl ammonium bromide 8.1gと、2-Hydroxyethylmethacrylate 9.9gと、isopropylmethacrylate 13.5gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.43gと、MFG 30gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

【0206】

【化46】



【0207】

(重合開始層の形成)

厚さ 0.3 mm の J I S A 1050 アルミニウム板を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液 A をロッドバー 18 番を用いて塗布し、110℃で 10 分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は 6.3 μ m であった。

【0208】

—重合開始層塗布液 A—

・ 上記特定重合開始ポリマー A	0.4 g
・ T D I (トリレン-2, 4-ジイソシアネート)	0.16 g
・ 赤外線吸収剤 (I R 125、和光純薬製)	0.1 g
・ メチルエチルケトン (M E K)	1.6 g

【0209】

(グラフト重合)

次に、得られたフィルムを α (スチレン-4-スルホニル) 酢酸 N a 塩水溶液 (10 質量%) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 1000 W 高圧水銀灯を使用し 30 分間露光を行った。

光照射後得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、 α (スチレン-4-スルホニル) 酢酸 N a 塩がグラフトされたパターン形成材料 1 を得た。

【0210】

(グラフトポリマーパターンの形成)

得られたパターン形成材料 1 を波長 830 nm の赤外光を発する赤外線レーザー (ビーム径 20 μ m) にて像様に露光し、グラフトポリマーパターンを形成した。

【0211】

(導電性素材の吸着)

本実施例においては、導電性素材として、以下のようにして得られた正電荷を有する A g 粒子を使用した。

過塩素酸銀のエタノール溶液 (5 mM) 50 ml にビス (1, 1-トリメチルアンモニウムデカノイルアミノエチル) ジスルフィド 3 g を加え、激しく攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウム溶液 (0.4 M) 30 ml をゆっくり滴下してイ

オンを還元し、4級アンモニウムで被覆された銀粒子の分散液を得た。この銀粒子のサイズを電子顕微鏡で測定したところ、平均粒径は5 nmであった。

【0212】

前記のように得られた正電荷A g分散液中に、露光後のパターン形成材料1を浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分なA g分散液を除去し、300℃、1時間加熱することにより導電性パターン材料1を作製した。

【0213】

〔導電性回路の評価〕

得られた導電性パターン材料1のA g微粒子吸着部分における表面導電性を4探針法にて測定したところ、 $10\ \Omega/\square$ を示した。

【0214】

〔耐摩耗性の評価〕

得られた導電性パターン材料1の表面を水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復150回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡（JEOL JEM-200CX）にて、その表面を10万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、膜の密着性が高いことが確認された。

【0215】

〔実施例2〕

（重合開始層の形成）

膜厚0.125 mmのポリイミドフィルム（製品名：カプトン、東レ・デュポン社製）を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Bをロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2 μ mであった。

【0216】

ー重合開始層塗布液Bー

・ 上記特定重合開始ポリマーA	0.4 g
・ TDI（トリレンジン-2,4-ジイソシアネート）	0.16 g
・ メチルエチルケトン（MEK）	1.6 g

【0217】

(グラフト重合)

次に、得られたフィルムをアクリル酸水溶液（10質量％）に浸漬し、アルゴン雰囲気下で1kW高圧水銀灯を使用し10分間露光を行った。

光照射後、得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸がグラフトされたパターン形成材料前駆体を得た。

そして、水1L、N-エチル-N'（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩40g、N-ヒドロキシスクシンイミド6gの溶液を調製し、そこに、前記パターン形成材料前駆体を1時間浸漬し、エステル変換を行った。その後、更に、2-ニトロベンジルフェノール6gと反応させ、光分解性官能基を有するポリマーが表面に固定されたパターン形成材料2を得た。

【0218】

(グラフトポリマーパターンの形成)

得られたパターン形成材料2を波長400nmの青色光を発するレーザ（ビーム径20μm）にてパターン様に露光し、グラフトポリマーパターンを形成した。

【0219】

(導電性素材の吸着)

露光後のパターン形成材料2を、実施例1で使用した正電荷Ag分散液中に、浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分なAg分散液を除去し、300℃、1時間加熱することにより導電性パターン材料2を作製した。

【0220】

〔導電性回路の評価〕

得られた導電性パターン材料2のAg微粒子吸着部分における表面導電性を4探針法にて測定したところ、20Ω/□を示した。

【0221】

〔耐磨耗性の評価〕

得られた導電性パターン材料2の表面を水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復150回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡

(J E O L J E M-200CX) にて、その表面を10万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、膜の密着性が高いことが確認された。

【0222】

〔実施例3〕

(グラフト重合)

実施例2と同様の方法で作製された重合開始層が形成されたフィルムを、30質量%のターシャリーブチルアクリレート溶液(溶媒:プロピレングリコールモノメチルエーテル(MFG))に浸漬し、アルゴン雰囲気下で1kW高圧水銀灯を使用し15分間露光を行った。

光照射後、得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、ターシャリーブチルアクリレートがグラフトされたパターン形成材料3を得た。

【0223】

(グラフトポリマーパターンの形成)

得られたパターン形成材料3のグラフト重合面に、下記の塗布溶液Cを塗布した。塗膜の膜厚は0.5 μ mであった。

【0224】

ー塗布溶液Cー

- | | |
|---------------------|-------|
| ・トリフェニルスルホニウムトリフラート | 0.05g |
| ・メチルエチルケトン(MEK) | 1g |

【0225】

得られた塗膜に、1kW高圧水銀灯を使用し1分間パターン様に露光し、更に、90℃、2分間、後加熱を行った。その後、得られた膜をメチルエチルケトン(MEK)にて洗浄し、露光部が親水性に変化したグラフトポリマーパターンを形成した。

【0226】

(導電性素材の吸着)

露光後のパターン形成材料3を、実施例1で使用した正電荷Ag分散液中に、浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分なAg分散液を除去し、300

℃、1時間加熱することにより導電性パターン材料3を作製した。

【0227】

〔導電性回路の評価〕

得られた導電性パターン材料3のAg微粒子吸着部分における表面導電性を4探針法にて測定したところ、 $100\Omega/\square$ を示した。

【0228】

〔耐磨耗性の評価〕

得られた導電性パターン材料3の表面を水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復150回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡（JEOL JEM-200CX）にて、その表面を10万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、膜の密着性が高いことが確認された。

【0229】

〔実施例4〕

（グラフト重合）

実施例2と同様の方法で作製された重合開始層が形成されたフィルムの該重合開始層上に、下記の塗布溶液Dを塗布した。塗膜の膜厚は $0.8\mu\text{m}$ であった。

【0230】

—塗布溶液D—

・親水性ポリマーP（合成方法は下記に示す）	0.25g
・水	5g
・アセトニトリル	3g

【0231】

（親水性ポリマーPの合成方法）

ポリアクリル酸（平均分子量25,000）18gをDMAc300gに溶解し、そこに、ハイドロキノン0.41gと2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート19.4gとジブチルチンジラウレート0.25gを添加し、65℃、4時間反応させた。得られたポリマーの酸価は 7.02meq/g であった。

1N水酸化ナトリウム水溶液でカルボキシル基を中和し、酢酸エチルに加えポリ

マーを沈殿させ、よく洗浄し親水性ポリマー P を得た。

【0 2 3 2】

(グラフトポリマーパターンの形成)

得られた塗膜に、1 k W 高圧水銀灯を使用し 3 0 秒間パターン様に露光し、その後、得られた膜を流水にて洗浄し、露光部に親水性ポリマーが固定化したグラフトポリマーパターン (パターン形成材料 4) を形成した。

【0 2 3 3】

(導電性素材の吸着)

露光後のパターン形成材料 4 を、実施例 1 で使用した正電荷 A g 分散液中に、浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分な A g 分散液を除去し、3 0 0 ℃、1 時間加熱することにより導電性パターン材料 4 を作製した。

【0 2 3 4】

[導電性回路の評価]

得られた導電性パターン材料 4 の A g 微粒子吸着部分における表面導電性を 4 探針法にて測定したところ、 $1 \Omega / \square$ を示した。

【0 2 3 5】

[耐磨耗性の評価]

得られた導電性パターン材料 4 の表面を水で湿らせた布 (B E M C O T、旭化成工業社製) を用いて手で往復 1 5 0 回摺擦した。摺擦後に、透過型電子顕微鏡 (J E O L J E M - 2 0 0 C X) にて、その表面を 1 0 万倍で観察したところ、摺擦処理を行なう前と同様の表面が確認され、膜の密着性が高いことが確認された。

【0 2 3 6】

【発明の効果】

本発明によれば、導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定している微細なパターンが得られ、応用範囲の広い、導電性パターンの形成方法を提供することができる。また、本発明によれば、配線基板の如く、高い導電性と任意のパターン形成に適し、導電性素材と支持体との密着性に優れる導電性パターンの形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性素材の密着性が高く、高解像度で、断線がなく導通が安定している微細なパターンが得られ、応用範囲の広い、導電性パターンの形成方法を提供すること。また、本発明によれば、配線基板の如く、高い導電性と任意のパターン形成に適し、導電性素材と支持体との密着性に優れる導電性パターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマーに導電性素材を吸着させる工程と、

を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 7 9 4 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社